

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-37804

(P 2 0 0 2 - 3 7 8 0 4 A)

(43) 公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(51) Int. Cl. 7		識別記号	F I	テーマコード (参考)
C08F	2/01		C08F 2/01	4J011
	2/02		2/02	4J100
	6/28		6/28	
	12/08		12/08	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-219389 (P 2000-219389)

(22) 出願日 平成12年7月19日(2000.7.19)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社  
東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 佐々木 章亘

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 永渕 慶秀

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央技術研究所内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリスチレンの連続製造方法

(57) 【要約】

【課題】 塗料、コーティング材料、樹脂添加剤、ワックス、バインダー剤、粘着剤、接着剤、つや出し剤、表面処理剤等に利用できる低分子量のポリスチレンを効率的に生産すること。

【解決手段】 攪拌機を備えた槽型重合器を用いて、スチレンを重合する方法において、重合温度を190℃以上とし、平均滞在時間を5分以上とすることにより、重量平均分子量10000~20000、且つ重量平均分子量/数平均分子量の比が4以下、重合率が80%以上である低分子量ポリスチレンを効率良く連続的に製造する。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 攪拌機を備えた槽型重合器を用いて、重合温度190℃以上、且つ平均滞在時間5分以上でスチレンを連続的に重合することを特徴とするポリスチレンの連続製造方法。

【請求項2】 重量平均分子量が1000~20000、且つ重量平均分子量と数平均分子量の比が4以下のポリスチレンを製造することを特徴とする請求項1記載のポリスチレンの製造方法。

【請求項3】 重合率が80%以上であることを特徴とする請求項1又は2記載のポリスチレンの連続製造方法。

【請求項4】 槽型重合器の後に管型重合器で更に重合することを特徴とする請求項1から3のいずれか記載のポリスチレンの連続製造方法。

【請求項5】 管型重合器内の滞在時間が0.5分~30分であることを特徴とする請求項4記載のポリスチレンの連続製造方法。

【請求項6】 重合されたポリスチレンを大気圧又は減圧に保たれた容器中に供給することにより、残存スチレンを除去する工程を有することを特徴とする請求項1から5のいずれか記載のポリスチレンの連続製造方法。

【請求項7】 ポリスチレン中に含まれる残存スチレン量を5質量%以下とすることを特徴とする請求項1から6のいずれか記載のポリスチレンの連続製造方法。

【請求項8】 押出機を用いることにより残存スチレンを除去する工程を有することを特徴とする請求項1から7のいずれか記載のポリスチレンの連続製造方法。

【請求項9】 ポリスチレン中に含まれる残存スチレン量を1質量%以下とすることを特徴とする請求項1から8のいずれか記載のポリスチレンの連続製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗料、コーティング材料、樹脂添加剤、ワックス、バインダー剤、粘着剤、接着剤、つや出し剤、表面処理剤等に利用できる低分子量のポリスチレンの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】低分子量のポリスチレンは塗料、コーティング材料、樹脂添加剤、ワックス、バインダー剤、粘着剤、接着剤、つや出し剤、表面処理剤等と、広範囲な利用が可能である。そのため、低分子量ポリスチレンの製造方法に関して多くの検討がなされてきた。USP2496653には、スチレンを、第1段で連続的に攪拌しながら100℃~125℃で部分的に重合した後、第2段の管型装置で約175℃までの温度で重合し、その後さらに200℃~225℃まで温度をあげて真空中で揮発分を除去する方法によるポリスチレンの製造方法が開示されている。第1段で100~125℃で重合した時の重合率(固形分率)は70~80%と記載され、また、第2段

で220℃で重合した後の重合率(固形分率)は95~97%と記載されている。また、USP3859268には、少なくともモノアルケニル芳香族を含むモノマーを、混合槽で重合温度130℃から180℃として、重合率(固形分率)が40~90%で、重量平均分子量が2万~10万で、 $M_w$ (重量平均分子量)/ $M_n$ (数平均分子量)の比が2~4のポリスチレンを連続製造する方法が開示されている。該公報の実施例では、スチレンを重合温度140℃の混合槽で連続重合することにより、重量平均分子量61800のポリスチレンが得られ、そのときの固形分率(重合率)は40.3%である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、塗料、コーティング材料、樹脂添加剤、ワックス、バインダー剤、粘着剤、接着剤、つや出し剤、表面処理剤等に使用されるポリスチレンは低粘度である必要があり、重量平均分子量が2万以下でないとこれら用途への適用が難しくなる。しかし、前述のUSP2496653或いはUSP3859268記載のように、重合温度が低いと、重合速度が低いために、重合率を高くしようとすると著しく重合時間を長くする必要があり、工業的利用が困難になるまで生産性が低下する上に、重合温度が低くなると、分子量は高くなる傾向がある。USP2496653の方法で製造されるポリスチレンの重量平均分子量は7万~10万であり、塗料やコーティング用途に使用される重量平均分子量2万以下のポリスチレンは製造できない。また、第1段の重合率がせいぜい80%にとどまる問題がある。また、USP3859268の方法では、ポリスチレンの重量平均分子量が2万~10万であり、塗料やコーティング用途に使用される重量平均分子量2万以下のポリスチレンは製造できない。

【0004】一方、European Polymer Journal Vol.14, pp889(1978年)には、スチレンを密閉容器に詰めて、重合温度60~250℃で重合する方法が示されている。このアンブルなどのバッチ式重合法においては、短時間で高重合率を達成することが可能であり、分子量分布についても狭い重合体を得ることができる。例えば、250℃のアンブル重合では、数分で重合率が80%になり、重量平均分子量は約7万である。200℃では、約130分で重合率が80%になり、重量平均分子量は約10万くらいである。重量平均分子量( $M_w$ )/数平均分子量( $M_n$ )の比は、重合温度200℃で2~3.5、250℃では、約3.5となっている。しかし、該方法はバッチ製造方法(回分式製造方法)であるため、生産性や除熱効率を考慮すると工業的な製造には適していない。また、バッチ製造方法であるため、モノマーを入れた密閉容器を加熱した場合、容器内の温度が所定の温度に達するまでに時間を要し、生産性に欠点を有する。更には、該方法で製造されるポリスチレンの重量平均分子量は7万程度であり、塗料やコーティング用途に使用される重量平均分子量2万以下のポリスチレンは製造でき

ない。

【0005】特開平10-120796号公報の実施例では、210℃にコントロールされたオートクレーブに、スチレン100質量部と開始剤ジ・ターシャリー・ブチル・パーオキサイド0.5質量部を滴下して重合することにより、重量平均分子量が5100の樹脂を製造している。特開平10-186726号公報の実施例では、215℃にコントロールされたオートクレーブに、スチレン100質量部と開始剤ジ・ターシャリー・ブチル・パーオキサイド0.7質量部を滴下して重合することにより、重量平均分子量が4800のポリスチレン樹脂を製造している。特開平10-171161号公報の実施例では、220℃にコントロールされたオートクレーブに、スチレン100質量部と開始剤ジ・ターシャリー・ブチル・パーオキサイド0.5質量部を滴下して重合することにより、重量平均分子量が4600の樹脂を製造している。しかしながら、これらの特開平10-120796号公報、特開平10-186726号公報、特開平10-171161号公報記載の実施例の方法は、これらいずれの製造方法でもスチレン及び開始剤を滴下するセミバッチ重合方法を適用しており、工程が煩雑になることやバッチ重合同様に目的の温度までの加熱時間が長いことから、工業的に適していないという欠点を有する。

【0006】また、USP3080348では、スチレン/メチルメタクリレート比が5/95~95/5であるスチレンとメチルメタクリレート混合物を、室温~250℃で、好ましくは100℃~190℃で、パイプがループ状につながった重合装置で、固形分率の上限をおよそ60%として、連続的に共重合する方法が示されている。しかし、この方法では、モノマーとしてスチレンとメチルメタクリレートの混合物に限定されるし、重合率がせいぜい60%までであるという問題がある。特公平2-33041号公報には、モノアルケニル芳香族単量体約60~80質量%、アクリル系単量体約20~40質量%を、重合温度約235~310℃で、滞在時間を少なくとも2分とし、槽型重合器で攪拌して連続的に重合することで、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)が約2より小さく、数平均分子量が約1000~6000の重合体を連続的に製造する方法が開示されている。特開昭60-215007号公報には、少なくとも一種のアクリル単量体、重合開始剤が約0.0005~0.06mol(アクリル単量体1molに対して)、溶媒約0~25%(アクリル単量体質量基準)を、滞在時間約1分以上として、連続重合する方法が開示されている。

【0007】特開昭59-6207号公報には、少なくとも一種のモノアルケニル芳香族モノマー単量体と一種のアクリル単量体からなるビニルモノマー混合物、重合開始剤が約0.0005~0.04mol(ビニルモノ

マー混合物1molに対して)、溶媒約0~25%(ビニルモノマー混合物質量基準)を、滞在時間2分以上として、連続重合する方法が開示されている。しかしながら、USP3080348、特公平2-33041号公報、特開昭60-215007号公報、特開昭59-6207号公報のように、アクリル系単量体との共重合においては、重合温度を高くする方法或いは特定量の重合開始剤を使用することにより、重量平均分子量が2万以下の重合体が得られているものの、アクリル系単量体が必須成分であり、ホモポリスチレンに関する記載はない。

【0008】また、分子量分布が広がると、不均一になるということであり、品質上問題となる分子量成分が存在することになる。重量平均分子量と数平均分子量の比が4以下であれば、望ましい品質が得られる。ポリスチレン中に含まれる残存スチレンも品質に影響を与え、できるだけ少ない方が好ましい。本発明は前記課題を解決するためになされたもので、塗料、コーティング材料、樹脂添加剤、ワックス、バインダー剤、粘着剤、接着剤、つや出し剤、表面処理剤等に好適で、高品質な低分子量ポリスチレンを効率的に連続生産する方法を目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、攪拌機を備えた槽型重合器を用いて、スチレンを重合する方法において、重合温度を190℃以上とし、平均滞在時間を5分以上とすることにより、低分子量ポリスチレンを連続的に製造するものである。本発明の製造方法によれば、重量平均分子量が1000~20000、且つ重量平均分子量/数平均分子量の比が4以下であり、固形分率が80%以上であるポリスチレンを連続的に製造できる。また、槽型重合器の後に管型重合器で更に重合することが望ましい。その際、管型重合器内の滞在時間を0.5分~30分とすることで生産性を低下させることなく重合率の向上を図ることもできる。重合された低分子量ポリスチレン中の残存スチレンを除去するために、大気圧又は減圧に保たれた容器中に供給することが望ましい。また、押出機を利用し、低分子量ポリスチレン中の残存スチレンを除去することが望ましい。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明で使用するモノマーはスチレンである。スチレン中に含まれる溶存酸素は重合の誘導期を誘発するため、重合が不安定化するおそれがあるので、予めスチレンを窒素バブリング、真空操作を行い、溶存酸素を除去することが好ましい。使用する槽型重合器の形状、材質には特に制限は無いが、槽型重合器内の温度あるいは濃度の均一化、見かけ粘度の低減による重合の安定化の点で、攪拌機を設置する。攪拌翼の形状に制限は無く、公知の物が使用できる。パドル翼、アンカー翼、リボン翼、ヘリカル翼等が例示される。重合温度とは、攪拌されている槽型重合器中のポリスチレン

5 (未反応のスチレンを含む、以下同様)の温度である。重合温度は、190℃以上とする。重合温度を190℃以上とすることで、単時間で重合が進行し、且つ目的の分子量の重合体を製造できる。190℃未満では、分子量が高くなり、目的の重合体が得られない。重合温度の上限は特に限定されないが、300℃以下とするのが好ましい。300℃超とすると、ポリスチレンの分解反応、ポリスチレンの着色、劣化が生じる恐れがあり、好ましくない。

槽型重合器実容積 (m<sup>3</sup>)

$$\text{平均滞在時間 (min.)} = \frac{\text{槽型重合器実容積 (m}^3\text{)}}{\text{ポリスチレンの排出速度 (kg/min.)}} \dots (式1)$$

ポリスチレン重合液の比重 (kg/m<sup>3</sup>)

【0013】槽型重合器実容積は、槽型重合器中の気相部を除いたポリスチレンが占めている容積である。式1で計算される平均滞在時間は5分以上とする。平均滞在時間を5分以上とすることにより、重合率を80%以上とすることができる。5分未満では重合率が80%を越えず、生産性が低下する。平均滞在時間の上限は特に限定されないが、60分以下とするのが好ましい。60分以下とすることで生産性良くポリスチレンを製造できるので工業的に利点がある。スチレンには重合を促進するために重合開始剤を加えても良い。重合開始剤を加えることにより、重合率をより高めることができ、更には所望の分子量の重合体を容易に製造することができる。使用できる重合開始剤には特に限定はないが、アゾビスイソブチルニトリル (AIBN)、アゾビスバレロニトリル、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物系重合開始剤などが挙げられる。重合開始剤の使用量は特に制限はなく、スチレン100質量部に対して、0.01~10質量部が好ましく、特に0.1~5質量部が好ましい。槽型重合器の外部にはジャケットを設置して、一定の温度に保たれた熱媒を流すことが好ましい。そのようにすることにより、より安定した品質の重合体を得ることができる。

【0014】槽型重合器内に樹脂が占めていない部分、いわゆる気相部が存在する場合には、気相部の圧力を槽型重合器中のスチレンが沸騰しない圧力に加圧する事が好ましい。特に、重合の安定化の点で、窒素、アルゴンなどの不活性ガスで加圧することが好ましい。スチレン、或いは開始剤を含むスチレンの供給方法は、ポンプ等により定量的に供給する。供給する原料温度に特に制限は無いが、重合発熱のスチレン顕熱による除去、重合の安定化の点で、-10℃~100℃、特に0℃~50℃が好ましい。製造されるポリスチレンは、ポンプを用いて槽型重合器から定流量で排出する。製造されるポリ

【0011】連続重合においては、スチレンの供給速度 (単位時間当たりの質量) とポリスチレン (未反応のスチレンを含む) の排出速度 (単位時間当たりの質量) とを等しくなるよう運転することにより、槽型重合器内の液面が一定に保たれ、平均滞在時間が一定となる。また、平均滞在時間は、以下の式1で与えられる。

【0012】

【数1】

スチレンは原料のスチレンに比べ粘度が大きいので、高粘度に適したポンプを使用するのが好ましい。高粘度流体を取り扱うポンプとしては、ギヤポンプが例示される。スチレン、或いは開始剤を含むスチレンの槽型重合器への供給箇所や、ポリスチレンの排出場所には限定は無い。例えば、スチレン、或いは開始剤を含むスチレンを槽型重合器の上部から供給して、ポリスチレンを下部から排出する方法、その逆の方法などが例示される。

【0015】槽型重合器の後に、管型重合器を設置することにより、重合率を上昇させることが可能である。重合温度は190~300℃が好ましい。管型重合器の形状、材質等には制限が無く、公知のものが使用できる。管型重合器には、静止型混合機 (スタティックミキサー) を設置しても良い。製造されたポリスチレンを、大気圧又は減圧に保たれた容器に供給することにより、未反応の残存スチレンを除去してもよい。ポリスチレン中の残存スチレンを5質量%以下とすることが好ましい。残存スチレン (質量%) は、製造されたポリスチレン中に存在するスチレンの質量%であり、重合率+残存スチレン率=100%となる。槽型重合器又は、管型重合器から連続的に製造されるポリスチレンの温度に制限は無いが、スチレンの除去効率、樹脂の劣化防止の観点から、150℃~300℃が好ましい。特に、槽型重合器又は、管型重合器から連続的に製造されるポリスチレンを実質的に、加熱又は冷却しないで、大気圧又は減圧に保たれた容器に供給することにより、エネルギー負荷無しで、スチレンを除去できる利点がある。

【0016】また、製造されたポリスチレンを押出機で脱揮することにより、未反応の残存スチレンを除去してもよい。押出機を使用することにより、表面更新が行われるため、効率よく揮発性分を除去することが可能である。ポリスチレン中の残存スチレンは1質量%以下とすることが好ましい。使用する押出機に制限は無く、公知の物が使用できる。スチレンの除去の効率の観点から、特に2軸押出機が好ましい。また、押出機に設置された

7 ベントロに真空ポンプを設置することにより、更にスチレンを効率よく除去することが可能である。ポリスチレン中から除去されたスチレンは、コンデンサ（凝縮器）により回収しても良い。コンデンサの種類に制限は無く、公知のコンデンサが使用できる。多管式、プレート式等が例示される。回収されたスチレンは再利用しても良い。

# [0017]

【実施例】＜分子量の測定方法＞ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。下記の測定系を使用し、ポリスチレン換算により求めた。この際、ポリスチレン標準試料としては、下記の分子量：6200000～500のもの（合計12種類；いずれも東ソー社製）を用いた。

商品名	分子量
F-700	6200000
F-228	2800000
F-128	1100000
F-80	707000
F-40	354000
F-20	189000
F-10	98900
F-4F	37200
F-1	9830
A-5000	5870
A-1000	870
A-500	500

# <GPC>

GPC装置：東ソー社製、商品名：HCL-8020

カラム：東ソー社製、

商品名：TSK Gel GMHXL（内径7.8mm×長さ30cm）2本

TSK Guardcolumn HXL-H（内径6.0mm×長さ4.0cm）1本

移動相：テトラヒドロフラン

サンプル注入量：0.1ml

サンプル濃度 1mg/ml

流速：1.0ml/min

検出器はRI（示差屈折率計）を使用

<残存スチレン、固形分率の測定>

ガスクロマトグラフィー装置、島津社製GC-8A

溶媒：N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）

サンプル：DMF約10gに、重合体（残存スチレンを含む）約0.5gを溶解。

内標：イソプロピルアルコール

注入量：1μL

インジェクション温度：170℃

カラム温度：120℃

【0018】＜実施例1＞図1に示す装置を用いて実施した。スチレンは原料タンク1からポンプ2を用いて槽

型重合器3に供給する。槽型重合器3（東洋高圧社製）の全容積は5Lであり、攪拌機4にはヘリカルリボン翼を使用した。槽型重合器3には、1000kPaの窒素を予め充填しておいた。槽型重合器3下部のバルブ（図示せず）を閉めた状態で、槽型重合器3のジャケットに225℃に加熱された熱媒を循環させながら、20℃に保ったスチレン（三菱化学社製）を0.105kg/minの流量で30分間送り、10分間保持した。その後、槽型重合器3下部のバルブを開けると同時に、スチレンの供給を同流量で再開し、ポンプ5を稼働し、0.105kg/minでポリスチレンを連続的に取り出した。連続重合中、実容積が3Lとなる液面より5mm上及び5mm下に熱電対を設置し、2点の温度を測定することにより液面を感知した。液面より下の温度（重合温度）は240℃、液面より上の温度は205℃であり、この2点の間に液面が存在することが確認できる。製造されるポリスチレンの比重は約1050kg/m<sup>3</sup>であり、槽型重合器内の平均滞在時間は30分と計算される。ポンプ5から排出されるポリスチレンをサンプリングし、製造されたポリスチレンの重合率を測定したところ、86.4%であった。また、重量平均分子量は16500、数平均分子量は4600、Mw/Mnは3.6であった。

【0019】ポンプ5の後に、内径25mm、長さ500mmの管型重合器6（容積245cm<sup>3</sup>）を設置し、そのジャケットに240℃に加熱された熱媒を循環した。この管型重合器での平均滞在時間は約2.5分と計算される。管型重合器6から排出されるポリスチレンをサンプリングし、製造されたポリスチレンの重合率を測定したところ、88.2%であった。また、重量平均分子量は14800、数平均分子量は4200、Mw/Mnは3.5であった。

【0020】管型重合器6の後には、回収タンク7を設置した。回収タンク7の圧力は10kPa（絶対圧）とした。減圧に保つことで分離されるスチレンはコンデンサ8で凝縮させて回収した。回収タンク7の下に設置したポンプ9により、ポリスチレンをサンプリングしたところ、残存スチレン4.5%（重合率95.5%）であり、重量平均分子量は15500、数平均分子量は4400、Mw/Mnは3.5であった。こうして製造されたポリスチレンを二軸押出機（池貝社PCM30）で脱揮しながら押出を行った。バレル温度は190℃とし、第1ベントを40kPa（絶対圧）、第2ベントを5kPaとした。残存スチレン0.1%（重合率は99.9%）であり、重量平均分子量は17100、数平均分子量は4900、Mw/Mnは3.5であった。

【0021】＜比較例1＞槽型重合器のジャケット温度を170℃にした以外は、実施例1と同様な操作を実施した。槽型重合器3の重合温度は182℃であった。槽型重合器3から連続的に取り出されるポリスチレンの重

合率は45%、重量平均分子量は9.2万、数平均分子量は3.9万であった。

【0022】<比較例2>槽型重合器3の平均滞在時間を3分にした以外は、実施例1と同様な操作を実施した。槽型重合器3の重合温度は232℃であった。槽型重合器3から連続的に取り出されるポリスチレンの重合率は39%、重量平均分子量は2.4万、数平均分子量は0.8万であった。

【0023】<実施例2>スチレン100質量部当た

り、ジーターシャリーブチルパーオキサイド（日本油脂社製、パーブチルD、10時間半減期温度123.7℃）を0.5質量部使用し、ジャケットに通す熱媒の温度を205℃にした以外は、実施例1と同様な操作を実施した。槽型重合器の重合温度は235℃であった。連続重合の結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

工程	実施例1				実施例2			
	重合率 %	Mw	Mn	Mw/Mn	重合率 %	Mw	Mn	Mw/Mn
重合槽3	86.4	16500	4600	3.6	94.8	5800	2400	2.4
管型重合器6	88.2	14800	4200	3.5	97.2	6100	2400	2.5
回収タンク7	95.5	15500	4400	3.5	98.8	5900	2300	2.6
2軸押出機	99.9	17100	4900	3.5	99.9	5700	2500	2.3

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、攪拌機を備えた槽型重合器を用いて、重合温度190℃、且つ平均滞在時間5分以上でスチレンを連続的に重合することにより、重量平均分子量が1000～20000であって、且つ重量平均分子量/数平均分子量の比が4以下、且つ重合率が80%以上であるポリスチレンを効率良く連続的に製造できる。また、槽型重合器の後に管型重合器で重合することにより、更に重合率が高くなり、生産性を高めることができる。また、重合されたポリスチレンを大気圧又は減圧に保たれた容器中に供給することにより、ポリスチレン中の残存スチレンを低減させることができる。

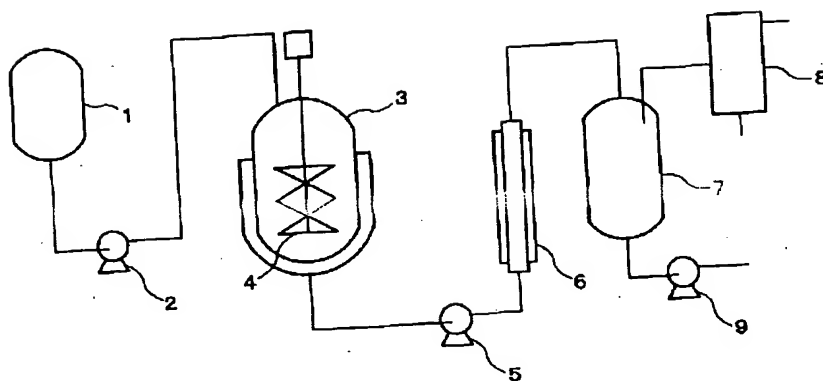
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例の製造を説明するための概略構成図である。

【符号の説明】

- 1 原料タンク
- 2 ポンプ
- 3 槽型重合器
- 4 攪拌機
- 5 ポンプ
- 6 管型重合器
- 7 回収タンク
- 8 コンデンサ
- 9 ポンプ

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 廣本 泰夫  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ  
ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 好村 壽晃  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ  
ン株式会社中央技術研究所内

Fターム(参考) 4J011 AA04 AA05 AB01 AB02 BA01  
BA06 BB01 BB04 DA02 DB13  
DB16 DB17 DB18 DB19 DB28  
FA02 FA03 FA05 FA06 FB04  
FB05 FB13 FB18

4J100 AB02P CA01 DA01 DA02  
DA04 FA18 FA27 FA28 FA34  
FA47 GB05 GB18 JA01 JA03  
JA05